

*Second step + product*

PAT-NO: JP362226807A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62226807 A

TITLE: PRODUCTION OF CRYSTALLINE LAYER ZIRCONIUM PHOSPHATE

PUBN-DATE: October 5, 1987

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
TSUNAKO, MITSUTOMO  
TAKEHISA, EIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
RASA KOGYO KK N/A

APPL-NO: JP61069093

APPL-DATE: March 27, 1986

INT-CL (IPC): C01B025/37

US-CL-CURRENT: 252/184, 423/311

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce the titled crystalline layer zirconium phosphate inexpensively and easily by allowing zirconium oxide to react with phosphoric acid on heating under specified steam pressure.

CONSTITUTION: Zirconium oxide or a zirconium hydroxide gel and 85% phosphoric acid or 75% phosphoric acid are mixed in 0.5~2.0mol ratio of  $P_{2}O_5/ZrO_2$ . The mixture is charged in an autoclave, and heated at 150~300°C for 3~5hr under 5~30 atm steam pressure to carry out the reaction. Consequently, the crystalline layer zirconium phosphate is produced by an easy operation at a low cost.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-226807

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 01 B 25/37

識別記号

厅内整理番号

7508-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 結晶性層状リン酸ジルコニウムの製造方法

⑯ 特願 昭61-69093

⑰ 出願 昭61(1986)3月27日

⑱ 発明者 津波古充朝 西宮市長田町5-12

⑲ 発明者 竹久英治 大阪市此花区高見1-8-9

⑳ 出願人 ラサ工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目1番1号

㉑ 代理人 弁理士 尾股行雄 外1名

## 明細書

## 〈従来の技術〉

## 1. 発明の名称

結晶性層状リン酸ジルコニウムの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムとリン酸とを5~30気圧の水蒸気圧下で加熱反応させることを特徴とする結晶性層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

2. 酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムとリン酸とを $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比で0.5~2.0の範囲となるように混合し、150~300℃の範囲の温度で反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〈産業上の利用分野〉

この発明は、層状構造を有する結晶性リン酸ジルコニウムの新規な製造方法に関するものである。

リン酸ジルコニウムは無機イオン交換体として、放射性廃液中の金属イオンの回収、腎臓透析装置、タバコのフィルター、触媒、硬水の軟化剤などに利用されてきている。特に層状構造の結晶性リン酸ジルコニウム

$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  (以下 $\alpha-ZrP$ と略記する)は、無定形リン酸ジルコニウムと比べて層間距離が長いため、上記の用途以外に、大きな金属イオンや有機物の吸着剤、特殊な触媒としての応用が注目され、種々の分野で開発研究が盛んに行なわれている。

公知の結晶性層状リン酸ジルコニウム $\alpha-ZrP$ の一般的製造方法は、オキシ塩化ジルコニウム ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) のような水可溶性塩の水溶液とリン酸もしくはリン酸塩の水溶液とを混合して反応させ、得られた無定形のリン酸ジルコニウムをリン酸中で長時間(24~48時間)返流するものである。このようにして得られる $\alpha-ZrP$ の粒子径や結晶化

度は、還流時に使用するリン酸の濃度および還流時間によって異なる。(例えは、小林悦郎、"無機高分子 - ハイブリッドポリマーの応用"、シーエムシー社発行、1985年、p.277; および A. Clearfield and J. A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 177(1964) 参照。)

また、多くの研究者や企業などによって種々の $\alpha$ -ZrPの製造方法が提案されているが(例えは特開昭55-3337、特開昭60-103008等)、その多くは、上記したごとき水可溶性ジルコニウム化合物の水溶液とリン酸水溶液との反応を利用した方法の改良といってよい。

〈発明が解決しようとする問題点〉

上記した従来の $\alpha$ -ZrPの製造方法は次に述べるような多くの問題点がある。すなわち(1)使用するジルコニウム原料(主としてオキシ塩化ジルコニウム)が高価で、酸化ジルコニウム $ZrO_2$ や水酸化ジルコニウムゲルなどの安価な原料が使用できない。(2)結晶化するには濃り

本発明者等は酸化ジルコニウムとリン酸とをオートクレーブ中で種々の水蒸気圧下で反応させ、 $\alpha$ -ZrPの生成量と水蒸気圧との関係を調べた。第1図のグラフはその一例を示すものであり、 $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比が1.0となるように酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )とリン酸とを混合し、この混合物を200℃で5時間オートクレーブ中で反応させた結果である。このグラフからわかるように、 $\alpha$ -ZrPの生成量は水蒸気圧とともに増大し、約10気圧以上になるとX線的に純粋な $\alpha$ -ZrPのみが得られる。また反応における副生成物である $ZrP_2O_7$ は水蒸気圧の上昇とともに減少し、約5気圧でその生成量はゼロとなる。すなわち水蒸気圧の低いところでは $ZrP_2O_7$ が、高いところでは $\alpha$ -ZrPが生成し易いことがわかる。また、原料の酸化ジルコニウムは水蒸気圧の上昇につれてリン酸と完全に反応するようになる。

かのような実験結果から、この発明においては

ン酸中で長時間の還流が必要で、操作が煩雑である。(3)還流で得られた $\alpha$ -ZrPには過リン酸が付着しているため、充分な水洗が必要となる。(4)リン酸の使用量が多く、不経済である。(5)収量が少なく、多量の合成が困難である。

従って上記の従来方法で $\alpha$ -ZrPを製造すると、極めてコストが高く、実用上大きな障害となっている。

この発明は、従来方法におけるこれらの欠点を解消せんとするものであり、酸化ジルコニウムや水酸化ジルコニウムといった安価なジルコニウム原料を用いて容易にしかも直接的に結晶性層状リン酸ジルコニウム $\alpha$ -ZrPを製造する方法を提供することを目的としている。

〈問題点を解決するための手段〉

すなわちこの発明による結晶性層状リン酸ジルコニウムの製造方法は、酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムとリン酸とを5~30気圧の水蒸気圧下で加熱反応させることを特徴とするものである。

水蒸気圧を少なくとも5気圧以上、好ましくは10気圧以上とする。5気圧より水蒸気圧が低いと望ましくない副生成物の生成量が多くなるためであり、また10気圧以上とすれば純粋な $\alpha$ -ZrPのみが得られるため好ましい。一方、水蒸気圧の上限は臨界的ではないが、装置の耐圧性などの観点から30気圧以下、好ましくは20気圧以下とする。

この発明を実施するに際しては、ジルコニウム原料としては安価な市販の酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )または水酸化ジルコニウムゲル( $ZrO_2 \cdot xH_2O$ )を使用する。水酸化ジルコニウムゲルは加熱により酸化ジルコニウムとなるものである。一方、リン酸原料としては、85%リン酸または75%リン酸が好ましく使用できる。

ジルコニウム原料とリン酸原料との反応は化学量論的に進むため $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比は1でよいが、実際にはモル比0.5~2.0、好ましくは0.9~1.2となるように両者を混合

できる。モル比を0.5より低くするとジルコニウム原料が残るために生成物 $\alpha$ -ZrPの純度が低下し、一方2.0より高くするとリン酸量が過剰となって経済的に不利となるだけでなく水洗にも時間が掛るため望ましくない。

ジルコニウム原料とリン酸原料との混合物を次いでオートクレーブに入れ、150~300℃、好ましくは190~220℃で3~5時間加熱する。この時、オートクレーブ中の水蒸気圧を前述したように5~30気圧、好ましくは10~20気圧になるようにする。温度は150℃以下では反応が遅く、300℃以上ではエネルギーコストが高くなり実用的でない。また反応時間は、温度や水蒸気圧によって影響されるが、3時間以下では反応が充分でない。

かくして得られた反応生成物の結晶は、X線回折図から $\alpha$ -ZrPであることが確認できる。

#### 〈発明の効果〉

以上のように、この発明による結晶性層状リン酸ジルコニウムの製造法は従来の製造法と比

時間加熱して $\alpha$ -ZrPを製造した。なお使用したオートクレーブの容積は300cc、水蒸気圧は約10~11気圧であった。このようにして製造した $\alpha$ -ZrPのX線回折図を第2図に示す。比較のために、上記と同じ $ZrO_2$ とリン酸との混合物を大気圧下、200℃、5時間加熱して反応せしめたリン酸ジルコニウムのX線回折図を第3図に示す。この生成物はASTMカードからビロリン酸ジルコニウム $ZrP_2O_7$ であることがわかった。第2図および第3図の結果から同じモル比、同じ加熱温度、同じ加熱時間でも、水蒸気圧の有無によって得られるリン酸ジルコニウムの種類が大きく異なることがわかる。すなわち $\alpha$ -ZrPの生成には加熱時の水蒸気圧が不可欠であることが明らかである。

なおこの実施例では $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比を0.7としたため、反応生成物中に原料の $ZrO_2$ が残留したが、得られたリン酸ジルコニウムとしては $\alpha$ -ZrPのみであった。

べて安価なジルコニウム原料が利用できること、リン酸の使用量は少なく反応時の化学量論量でよいこと、操作が簡単で短時間に収率よく多量の $\alpha$ -ZrPが製造できること、また $P_2O_5/ZrO_2$ の比を1前後にできるため、用途によって水洗の必要がないことなど多くの長所があることがわかる。そしてこの発明の方法で得られた $\alpha$ -ZrPは、従来の製造法で作られたものと比べて化学的性質（溶解性、金属イオン交換能、塩基性物質の吸着能）や熱変化などの性質が全く同じであった。

#### 〈実施例〉

この発明をさらに具体的に説明するため、以下実施例を挙げて説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されものではない。

#### 実施例1

市販の酸化ジルコニウム $ZrO_2$ と8.5%リン酸とを $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比が0.7になるようよく混合し、その約21gを磁性ルツボに入れ、オートクレーブ中で、200℃、5

#### 実施例2

実施例1と同様にして酸化ジルコニウムとリン酸とを $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比が1.0になるように混合し、その40gについて実施例1の場合と同様に、200℃、5時間オートクレーブ中で加熱して反応を行なった。なお水蒸気圧は約11~12気圧であった。このようにして製造したリン酸ジルコニウムのX線回折図を第4図に示す。X線回折図の結果からも明らかなように、生成物はX線的に純粋な $\alpha$ -ZrPであることがわかる。

#### 実施例3

実施例1と同様にして酸化ジルコニウムとリン酸とを $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比が1.5になるように混合し、その8gを磁性ルツボに入れ、予め2mlの水を入れたオートクレーブ（容積300cc）中に移し、200℃、5時間加熱して反応を行なった。なお水蒸気圧は約11気圧であった。得られたリン酸ジルコニウムのX線回折図を第5図に示す。生成物は純粋な $\alpha$ -

$ZrP$ であることがわかる。

この実施例のように、オートクレーブの容積に比して製造量が少ない場合には、オートクレーブ中に予め水を添加して水蒸気圧を10~20気圧にコントロールすることによっても、 $\alpha-ZrP$ を容易に得ることができる。

#### 実施例4

水酸化ジルコニウムゲルとリン酸とを  $P_2O_5/ZrO_2$  のモル比が1.2になるように混合し、その30gについて実施例1の場合と同様に200°C、5時間オートクレーブ中で加熱して反応を行なった。なお水蒸気圧は約10気圧であった。このようにして得られたリン酸ジルコニウムのX線回折図を第6図に示す。生成物は $\alpha-ZrP$ のみであった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法における $\alpha-ZrP$ 生成量(X線回折強度)と水蒸気圧の関係を示すグラフ、第2図はこの発明の方法により得られた生成物のX線回折図、第3図は比較例の方

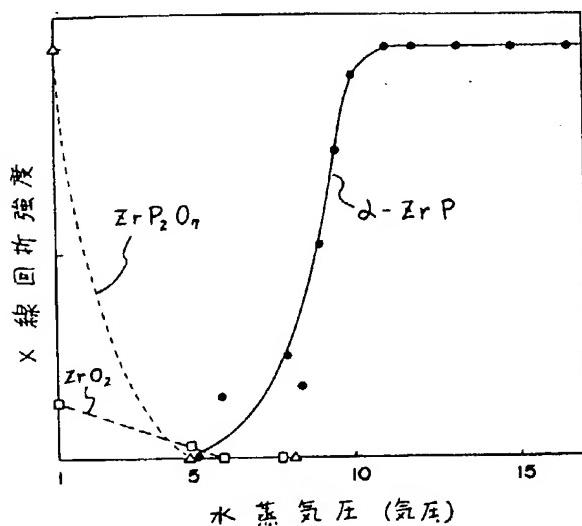
法により得られた生成物( $ZrP_2O_7$ )のX線回折図、および第4図乃至第6図はこの発明の方法により得られた生成物のX線回折図である。

特許出願人 ラサ工業株式会社

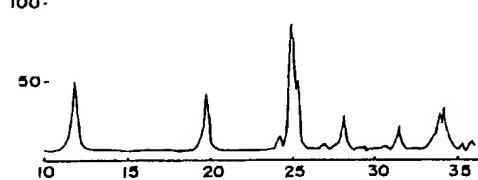
代理人 尾 股 行 雄

同 荒 木 友 之 助

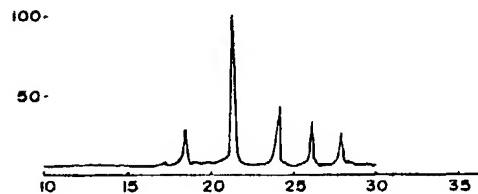
第1図



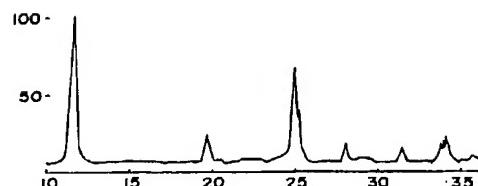
第2図



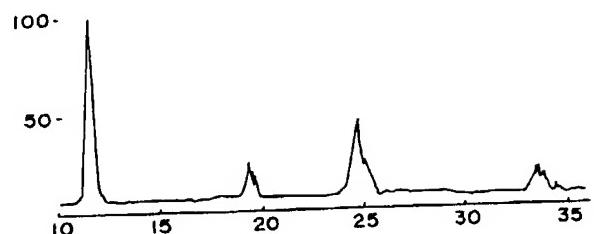
第3図



第4図



第5図



第6図

